



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11106643 A**(43) Date of publication of application: **20 . 04 . 99**

(51) Int. Cl.

C08L 75/16
C04B 26/16
// C08F290/06
C08G 18/67
C08G 18/72
(C04B 26/16 , C04B 14:02)

(21) Application number: **09286230**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(22) Date of filing: **03 . 10 . 97**(72) Inventor: **IWASAKI KAZUHIKO**
AOKI TOSHIICHI**(54) CURABLE RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin composition capable of being cured at the ordinary temperature, having excellent workability, little in curing contraction and useful for obtaining resin mortars and resin concrete.

SOLUTION: This curable resin composition comprises 100 pts.wt. of a binder, and an inorganic filler and an

aggregate in a total amount of 100-1200 pts.wt. The binder comprises a polymerizable liquid resin produced from (A) 30-90 pts.wt. of a urethane (meth)acrylate comprising an isocyanate compound component having three or more isocyanate groups in the molecule, a polyol component and a hydroxyl group-containing (meth)acrylate component, and (B) 70-10 pts.wt. (totally 100 pts.wt.) of a vinylic monomer capable of being copolymerized with the component A.

COPYRIGHT: (C)1999.JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106643

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 75/16

C 0 8 L 75/16

C 0 4 B 26/16

C 0 4 B 26/16

// C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

C 0 8 G 18/67

C 0 8 G 18/67

18/72

18/72

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-286230

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

(22) 出願日

平成9年(1997)10月3日

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 岩崎 和彦

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 青木 敏一

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 常温硬化性で、優れた作業性を有し、かつ硬化収縮の小さい、樹脂モルタルおよびレジンコンクリートを得るのに有用な硬化性樹脂組成物の開発。

【解決手段】 1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物成分、ポリオール成分および水酸基含有(メタ)アクリレート成分よりなるウレタン(メタ)アクリレート(A) 30~90重量部およびこれと共重合可能なビニル単量体(B) 70~10重量部(合計100重量部)からなる重合性液状樹脂である結合材100重量部に対して、無機系充填材および骨材を合計で100~1200重量部配合して硬化性樹脂組成物を構成する。

【請求項1】 結合材、無機系充填材および骨材からなる硬化性樹脂組成物であって、該結合材が1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物成分、ポリオール成分および水酸基含有（メタ）アクリレート成分よりなるウレタン（メタ）アクリレート

(A) 30~90重量部と、これと共重合可能なビニル単量体(B) 70~10重量部とからなる重合性液状樹脂(合計100重量部)であり、かつ該結合材100重量部に対して上記無機系充填材および骨材がその合計量として100~1200重量部配合されてなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、より詳しくは作業性と常温硬化性が良好であり、かつ硬化収縮の小さい、樹脂モルタルやレジンコンクリートを得ることのできる硬化性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】樹脂モルタルおよびレジンコンクリートを得る際の結合材として、種々の提案がされている。例えば、特公昭62-12934号公報および特公昭62-

143916号公報には、不飽和ポリエステル樹脂を結合材として用いることが、また、特開昭54-36390号公報および特開昭54-36392号公報には、ポリイソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートから得られるウレタン（メタ）アクリレートを含有する重合性液状樹脂を結合材として用いることが、また、特公平1-30777号公報および特公平3-3623号公報には、多価アルコールの（メタ）アクリル酸部分エステルと他のビニル単量体を含有する重合性液状樹脂を結合材として用いることが、さらに特公平1-36508号公報には、ビニル単量体およびそれに溶解または膨潤可能な共重合体を主成分とする重合性液状樹脂を結合材として用いることが提案されている。

【0003】しかし、上記の結合材を用いる従来の樹脂モルタルおよびレジンコンクリートの製造に際しては以下の如きの欠点がある。

【０００４】（１）結合材として、不飽和ポリエステル樹脂を用いたものは、骨材等を配合した場合に粘性が非常に高くなり流動性のよいものが得られず、また、硬化に長時間を要し、作業性が劣る。また、耐水性が劣るため、屋外で曝露するような土木建築用途に用いる場合には制約を受ける。

【0005】(2) 結合材として、ポリイソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレートから得られるウレタン(メタ)アクリレートを含む液状樹脂を用いたものは、融点が高いため常温以下の温度で固化したり沈殿物を生じたりして作業性等に制約を与える。

【0006】(3) 結合材として、多価アルコールの(メタ)アクリル酸部分エステルと他のビニル単量体とを含有する重合性液状樹脂を用いたものは、不飽和ポリエステル樹脂と同様に耐水性に劣り、長時間の水との接触により強度が低下し、劣化が起るようになる。

【0007】(4) 結合材として、ビニル系単量体およびそれに溶解または懸濁可能な共重合体を主成分とする重合性液状樹脂を用いた場合は、上記(1)～(3)の欠点をほぼ無くすることができるが硬化時の収縮が大きい。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、上記の欠点をなくし、作業性、硬化性が良好であり、耐候性、耐水性に優れ、かつ硬化収縮の小さい樹脂モルタルおよびレジンコンクリートを提供できる硬化性樹脂組成物を開発することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、結合材として、特定の構成成分からなるウレタン（メタ）アクリレートを含む重重合性液状樹脂を用いることにより上記の目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【００１０】すなわち本発明は、結合材、無機系充填材および骨材からなる硬化性樹脂組成物であって、該結合材が１分子中に３個以上のイソシアネート基を含有するイソシアネート化合物成分、ポリオール成分および水酸基含有（メタ）アクリレート成分よりなるウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）３０～９０重量部と、これと共重合可能なビニル単量体（Ｂ）７０～１０重量部とからなる重合性液状樹脂（合計１００重量部）であり、かつ該結合材１００重量部に対して上記無機系充填材および骨材がその合計量として１００～１２００重量部配合されてなることを特徴とする硬化性樹脂組成物にある。

【発明の実施の形態】本発明の硬化性樹脂組成物は、結合材、無機系充填材および骨材を含有して構成される。

【００１２】本発明において用いられる結合材は、１分子中に３個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物成分、ポリオール成分および水酸基含有（メタ）アクリレート成分よりなるウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）と、これと共重合可能なビニル単量体（Ｂ）とからなる重合性液状樹脂である。

【0013】本発明において、結合材を構成するのに用いられる１分子中に３個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネートのメレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレート変性体、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、オリメチレンジイソシアネートのポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレ

ジイソシアネートのイソシアメレート三量体等のポリイソシアネートが挙げられる。

【0014】また、本発明においては、トリレンジイソシアネート、イソホンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の1分子中にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物と上記のポリイソシアネート化合物とを組み合わせ、1分子当りの平均イソシアネート基が3個以上となるような範囲で用いることが可能である。

【0015】本発明において用いられるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール等を挙げることができるが、平均分子量300以上のものの中から要求性能に応じて選択することが好ましい。

【0016】また、本発明において用いられる水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートへのγ-ブチロラクトン開環付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへのε-カプロラクトン開環付加物、メタクリル酸へのエチレンオキシサイトの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシサイトの開環付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの二量体や三量体等の末端に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、ポリエチレングリコールモノメタアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタアクリレート等が挙げられるが、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。これらは一種または二種類以上を混合して使用することも可能である。

【0017】ウレタン(メタ)アクリレート(A)を合成する際のポリイソシアネート・ポリオール・水酸基含有(メタ)アクリレートの使用割合は、官能基モル比(NCO/OH)で1/1となるようにするのが好ましいが、1/0.95~0.95/1の範囲で行ってもよい。

【0018】これらの合成に関して、ポリイソシアネート中に不活性溶媒を加え、さらに触媒、例えば、ジラウリン酸、 n -ブチル錫を加えて、温度を40~80℃に保持しながら、これに水酸基含有(メタ)アクリレート、ポリオールを順次滴下して行う方法が用いられる。この時、不活性溶媒として(メタ)アクリル酸エステルやスチレン等のビニル単量体を用いることが可能であ

る。また、合成したウレタン(メタ)アクリレートの意図的な分子設計法が必要でない場合、水酸基含有成分中に不活性溶媒および触媒を加え、ポリイソシアネートを徐々に加える方法で合成してもよい。

【0019】本発明において、用いられるウレタン(メタ)アクリレート(A)の分子量は、GPC法により測定される重量平均分子量で500~50000の範囲が好ましく、より好ましくは1000~20000の範囲である。重量平均分子量が小さいと硬化時の収縮低減効果が低下し、また、硬化物物性を低下させる傾向にあり、一方、重量平均分子量が大きくなると粘度が増大し、作業性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

【0020】本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート成分と共重合可能なビニル単量体(B)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレートなどの単官能重合性単量体、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールジ(メタ)アクリレートや、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、さらにはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等の3価以上の(メタ)アクリル酸エステルおよび部分エステル等の多官能重合性単量体類が挙げられる。これらは一種または二種以上を併用して使用することができる。

【0021】本発明において、結合材として用いるウレタン(メタ)アクリレート(A)と、これと共重合可能なビニル単量体(B)との使用割合は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)30~90重量部に対して共重合可能なビニル単量体(B)10~70重量部(合計100重量部)の範囲であり、好ましくはウレタン(メタ)アクリレート(A)30~70重量部に対して共重合可能なビニル単量体(B)30~70重量部(合計100重量部)の範囲である。結合材において、ウレタン(メタ)アクリレートの使用量が30重量部未満では収縮を低減させる効果が十分に発揮されない傾向にあり、一方、その使用量が90重量部を超えると粘度が上昇し、作業性を損ったり、また、硬化性が劣る傾向を示すようになる。

【0022】本発明の硬化性樹脂組成物は、無機系充填材および骨材を含有する。

【0023】本発明において用いられる無機系充填材の例としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、タルク等が挙げられる。これらの無機系充填材の粒子径、形状、粒度分布などについては特に制

限されないが、好ましくは平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上で、かつ吸油量が 25cc アマニ油/ 100g 以下のものが望ましい。また、骨材の例としては、珪砂、石英砂、着色した磁器、陶器素地を焼成硬化して粉碎したもの、ガラスビーズ、山砂、川砂等の細骨材、川砂利、碎石等の粗骨材が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物においては、無機系充填材と、骨材とを粒径が異なるように組み合わせることが塗工作業性、セルフレベルリング性の点から好ましい。

【0024】また、本発明の硬化性樹脂組成物においては、配合物に揺変性を付与するために充填材としてアスベストやセピオライトアエロゾルのようなシリカ粉末等を添加することもできる。充填材としては前記のほか、外観的なものを補うべく着色顔料や染料を用いることもできる。例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、カーボンブラック、クロムパーミリオン、ベンガラ、群青、コバルトブルー、フタロンアニンブルー、フタロンアニングリーン等が挙げられる。

【0025】無機系充填材および骨材の全配合量は、その種類や粒径およびこれらを用いた硬化性樹脂組成物の要求性能等にもよるが、結合材 100 重量部あたり $100\sim1200$ 重量部となる範囲である。これは、無機系充填材および骨材の配合量が少ないと配合効果がない、一方、多すぎると粘度が上昇して流動性が低下し、作業性が悪くなるためである。

【0026】本発明の硬化性樹脂組成物においては、さらに硬化に伴う収縮を抑制し、寸法安定性の高い硬化物を得ることを目的として熱可塑性高分子からなる収縮低減剤を用いることが可能である。

【0027】この熱可塑性高分子の例としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、 i -ブチル（メタ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレート、 2 -エチルヘキシルアクリレート等を重合して得られるポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のビニル芳香族炭化水素を単量体成分とするビニル共重合体などが挙げられる。

【0028】このような熱可塑性高分子は、結合材として用いる重合性樹脂溶液に溶解もしくは膨潤可能であり、かつガラス転移温度が $20\sim105^\circ\text{C}$ であるものが好ましい。熱可塑性高分子の使用割合は、結合材 100 重量部に対して 100 重量部以下であることが好ましく、より好ましくは 30 重量部以下である。これらの熱可塑性高分子は、必要に応じて樹脂溶液に溶解または膨潤した形で添加、もしくは骨材と同様に配合することが可能である。

【0029】また、本発明の硬化性樹脂組成物においては、要求性能に応じて可塑剤を添加することも可能である。可塑剤の例としては、例えば、ジ- 2 -エチルヘキ

シルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類等の二塩基性脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類など、一般的に可塑剤として用いることができるものを挙げることができる。

【0030】本発明における可塑剤の使用割合は、可塑剤によって粘度や発現特性、相溶性等が異なるため一概にはいえないが、結合材 100 重量部に対して 60 重量部以下が好ましく、より好ましくは 30 重量部以下である。

【0031】本発明の硬化性樹脂組成物は、重合性液状樹脂を結合材に使用しているが、これらの硬化物の表面硬化性を向上させる目的で各種のパラフィンワックスを使用することが可能である。パラフィンワックスは、融点が $40\sim80^\circ\text{C}$ のものを使用することができ、好ましくは二種類以上の融点の異なるパラフィンワックスを併用することが望ましい。

【0032】パラフィンワックスの使用量は重合性液状樹脂に対して 5 重量%以下、好ましくは $0.3\sim1$ 重量%の範囲である。パラフィンワックスが 5 重量%を超える添加の場合には、樹脂の相溶性を低下させたり、また、硬化物に重ね塗りした場合の接着性を低下させる等の傾向があり好ましくない。

【0033】本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させるには、硬化剤と硬化促進剤の組み合わせによるレックス系触媒が用いられる。硬化剤としては、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシジ- 2 -エチルヘキサネート、ビス（ 4 - t -ブチルクロロヘキシル）パーオキシカルボネート、クメンハイドロパーオキシサイト、メチルエチルケトンパーオキシサイト等が挙げられる。また、硬化促進剤としては、 N,N -ジメチルアニリン、 N,N -ジメチル- p -トルイレン等の芳香族第3級アミン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、オクチル酸ニッケル等の有機酸金属塩類を用いることができる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用される。

【0034】硬化剤の添加量は、結合材に対して $0.1\sim15$ 重量%、好ましくは、 $0.5\sim10$ 重量%の範囲である。これは、添加量が 0.1 重量%未満では、硬化不良となる傾向にあり、一方、 15 重量%を超えるとポットライフが短くなり作業性を損なったり、要求する物性が得られなくなる傾向があるためである。また、硬化促進剤の添加量は、結合材に対して $0.1\sim10$ 重量%、好ましくは $0.3\sim5$ 重量%の範囲である。これは、添加量が 0.1 重量%未満では、促進硬化が発現しなくなる傾向にあり、一方、 10 重量%を超えるとポットライフが極端に短くなり作業性を損なったり、要求する物性が得られなくなる傾向があるためである。このため硬化剤、硬化促進剤の添加量は、可使時間が $20\sim60$ 分となるように添加することが好ましい。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の例中の%および部数は明記しない限り重量基準とする。また、以下の例中での各種物性評価は以下の方法によった。

【0036】(1) 粘度

重合性樹脂溶液の粘度は20℃でBM型粘度計(トキメック(株)製)を用いて測定した。

【0037】(2) 作業性

○: レジンコンクリートの鍍塗り性良好(鍍が軽い)。
△: 鍍塗り性劣る(鍍が重く、コンクリートの鍍離れが悪い)。

【0038】(3) 硬化性

硬化性樹脂組成物を0℃で90分間、20℃で60分間、夫々放置した後の表面タックの有無を調べた。

○: タックなし

△: タック若干あり

・: タックあり

【0039】(4) 曲げ強度

JIS-A1184に準拠して測定した。

【0040】(5) 圧縮強度

JIS-A1183に準拠して測定した。

【0041】(6) 硬化による線収縮率

JIS-A1129に準拠して測定した。

【0042】〔実施例1〕攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーを備えた反応容器に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(日本ポリウレタン工業

(株)製、ミリオネートMR-400)4.42部、メチルメタクリレート(以下、MMAと略記)2.81部、触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチル錫(以下、DBTDLと略記)0.17部および重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(住友化学工業(株)製、スミライザーBHT-P)(以下、BHT-Pと略記)1.12部を入れ、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下、2-HEMAと略記)2.86部を2時間かけて滴下し、その後55℃に昇温し、1時間反応させた。次に、その反応物を65℃に昇温し、ポリエーテルポリオール(旭電化工業(株)製、アデカポリエーテルBPX-55)3.95部を1.5時間かけて滴下した。さらにこれを75℃まで加熱し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してMMA-4.68部、パラフィンワックス1.8部および重合促進剤としてN,N'-ジメチル-p-トルイジン(以下、DMTPと略記)9.4部を加え、オリゴマー含有量が約60%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は550cps(20℃)であった。

【0043】次に、この重合性樹脂溶液100部に、硬

化剤として過酸化ベンゾイル(純分50重量%)2部、無機系充填材として炭酸カルシウム、骨材として珪砂類を15:85の割合(重量部)で配合した調合骨材KM-2(三菱レイヨン(株)製)750部を添加して硬化性樹脂組成物Aを得た。この硬化性樹脂組成物Aについての物性の評価結果を表1に示した。

【0044】〔実施例2〕実施例1と同様の反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート三量体(旭化成工業(株)製、TPA-100)5.43部、0部、MMA3.26部、2部、触媒としてDBTDL0.13部および重合禁止剤としてBHT-P1.30部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA2.60部を2時間かけて滴下し、その後、55℃に昇温し、1時間反応させた。次に65℃まで昇温し、ポリエーテルポリオール(旭電化工業(株)製、アデカポリエーテルBPX-100)500部を2時間かけて滴下した。さらにこれを75℃まで加熱し、この温度を維持し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してMMA5.43部、パラフィンワックス2.1部、7部および重合促進剤としてDMTP8.7部を加え、オリゴマー含有量が約60%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は330cps(20℃)であった。

【0045】次に、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を添加して硬化性樹脂組成物Bを得た。この硬化性樹脂組成物Bについての物性の評価結果を表1に示した。

【0046】〔比較例1〕実施例1と同様の反応容器に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製、ミリオネートMR-400)4.42部、MMA2.16部、6部、触媒としてDBTDL0.09部および重合禁止剤としてBHT-P0.87部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA4.23部を4時間かけて滴下し、その後、65℃まで昇温して反応を続け、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してMMA3.61部、パラフィンワックス1.4部、重合促進剤としてDMTP7.0部を加え、オリゴマー含有量が約60%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は200cps(20℃)であった。

【0047】次に、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を加えて硬化性樹脂組成物Cを得た。この硬化性樹脂組成物Cについての物性の評価結果を表1に示した。

【0048】〔比較例2〕実施例1と同様の反応容器に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製、ミリオネートMT)

250.0部、MMA194.0部、触媒としてDBTDL0.08部および重合禁止剤としてBHTP0.78部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA130.2部を2時間かけて滴下し、その後、65℃に昇温し、1時間反応させた。次に、ポリエーテルポリオール（旭電化工業（株）製、アデカポリエーテルBPX-55）395.0部を3時間かけて滴下した。さらにこれを75℃まで加熱し、この温度を維持し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してMMA323.4部、パラフィンワックス12.9部および重合促進剤としてDMTP5.2部を加え、オリゴマー含有量が約60%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は220cps（20℃）であった。

【0049】次に、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を加えて硬化性樹脂組成物Dを得た。この硬化性樹脂組成物Dについての物性の評価結果を表1に示した。

【0050】〔比較例3〕実施例1と同様の反応容器に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、ミリオネートMR-400）442.2部、MMA97.9部、触媒としてDBTDL0.17部および重合禁止剤としてBHTP1.12部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA286.4部を2時間かけて滴下し、その後、55℃に昇温し、1時間反応させた。次に、65℃まで昇温し、ポリエーテルポリオール（旭電化工業（株）製、アデカポリエーテルBPX-55）395.0部を1.5時間かけて滴下した。さらにこれを75℃まで加熱し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してパラフィンワックス12.2部、重合促進剤としてDMTP5.0部を加え、オリゴマー含有量が約92%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は9000cps（20℃）であった。

【0051】次いで、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を加えて硬化性樹脂組成物Eを得た。この硬化性樹脂組成物Eについての物性の評価結果を表1に示した。

【0052】〔比較例4〕実施例1と同様の反応容器に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、ミリオネートMR-400）442.2部、MMA281.2部、触媒としてDBTDL0.17部および重合禁止剤としてBHTP1.12部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA286.4部を2時間かけて滴下し、その後、55℃に昇温し、1時間反応させた。次に、65℃まで昇温し、ポリエー

テルポリオール（旭電化工業（株）製、アデカポリエーテルBPX-55）395.0部を1.5時間かけて滴下した。さらにこれを75℃まで加熱し、イソシアネート基の反応率が97%以上となった時点で反応を終了し、冷却してMMA4218.4部、パラフィンワックス56.2部および重合促進剤としてDMTP21.0部を加え、オリゴマー含有量が約20%であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。この重合性樹脂溶液の粘度は60cps（20℃）であった。

【0053】次いで、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を添加して硬化性樹脂組成物Fを得た。この硬化性樹脂組成物Fについての物性の評価結果を表1に示した。

【0054】〔比較例5〕実施例1と同様の反応容器に、MMA40部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、エチレンジグリコールジメタクリレート2部、ジブチルセバレート（DOP）10部、アクリルポリマー（メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート）60/40（重量比）の共重合体、 M_w = 約40000）22部、パラフィンワックス1.0部、硬化促進剤としてDMTP0.6部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.003部を仕込み、60℃で3時間加温して粘度が100cps（20℃）である重合性樹脂溶液を得た。

【0055】次いで、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を添加して硬化性樹脂組成物Gを得た。この硬化性樹脂組成物Gについての物性の評価結果を表1に示した。

【0056】〔比較例6〕実施例1と同様の反応容器に、MMA39部、2-エチルヘキシルアクリレート21部、エチレンジグリコールジメタクリレート2部、ポリエステル系可塑剤20部、上記アクリルポリマー23部、パラフィンワックス0.8部、硬化促進剤としてDMTP0.4部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.006部を仕込み、60℃で3時間加温して粘度が300cps（20℃）である重合性樹脂溶液を得た。

【0057】次いで、この重合性樹脂溶液100部に、実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を添加して硬化性樹脂組成物Hを得た。この硬化性樹脂組成物Hについての物性の評価結果を表1に示した。

【0058】〔比較例7〕実施例1と同様の反応容器に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、ミリオネートMT）250.0部、MMA120.2部、触媒としてDBTDL0.08部および重合禁止剤としてBHTP0.78部を加え、攪拌しながら40℃まで加熱し、この温度を維持した状態で2-HEMA260.4部を4時間かけて滴下し、その後、55℃に昇温し、1時間反応させ、イソシアネート基の反応率が97%以上とな

った時点で反応を終了し、MMA 200、2部、パラフィンワックス8、3部、重合促進剤としてDMTP 4、0部を加え、粘度が150cps(20℃)であるウレタンアクリレート系の重合性樹脂溶液を得た。

【0059】次いで、この重合性樹脂溶液100部に、*

*実施例1と同様の硬化剤、無機系充填材および骨材を加えて硬化性樹脂組成物1を得た。この硬化性樹脂組成物1についての物性の評価結果を表1に示した。

【0060】

【表1】

	硬化性樹脂組成物	作業性 20℃	硬化性 20℃×60分	硬化性 0℃×90分	曲げ強度 (kg/cm ²)	圧縮強度 (kg/cm ²)	硬化による線収縮率(%)
実施例1	A	○	○	○	235	915	0.184
実施例2	B	○	○	○	211	781	0.199
比較例1	C	○	○	○	238	803	0.422
比較例2	D	○	△	× ¹⁾	264	794	0.398
比較例3	E	×	×	×	—	—	—
比較例4	F	○	×	×	—	—	—
比較例5	G	○	○	○	198	366	0.411
比較例6	H	○	○	○	143	301	0.430
比較例7	I	○	△	× ²⁾	245	828	0.461

(注) 1), 2) 0℃においてウレタンアクリレート化合物の結晶が析出

【0061】

【発明の効果】上記した実施例および比較例の結果から明らかなように、本発明の硬化性樹脂組成物は、作業 ※

※性、低温での硬化性が良好であり、かつ硬化による収縮率が小さいので、樹脂モルタルやレジンコンクリートとして土木建築用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

(C04B 26/16

14:02)

識別記号

F I